



**Espacenet**

# Bibliographic data: JP 2002533490 (T)

## AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS USEFUL FOR PREPARING POLYMERS WITH IMPROVED MOISTURE RESISTANCE PROPERTIES

**Publication date:** 2002-10-08

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**

- international: C08G18/00; C08G18/08; C08G18/12; C08G18/28; C08G18/36; C08G18/48; C08G18/66; C08K3/00; C08L75/04; D06M15/568; (IPC1-7): C08G18/00; C08K3/00; C08L75/04; D06M15/568
- European: C08G18/08B6E; C08G18/28D5F; C08G18/36; C08G18/48F5B; C08G18/66H; C08G18/66P6; C08G18/12

**Application number:** JP20000589592T 19991203

**Priority number(s):** US19980112702P 19981218; WO1999US28804 19991203

**Also published as:**

- JP 4463992 (B2)
- WO 0037525 (A1)
- ID 28969 (A)
- ES 2270635 (T3)
- EP 1141067 (A1)
- more

**Abstract not available for JP 2002533490 (T)**

**Abstract of corresponding document: WO 0037525 (A1)**

The present invention is a polyurethane dispersion that can be used to prepare polyurethane polymers which have moisture resistant properties. Moisture resistant polymers of the present invention are obtained by preparing the polymers from a polyurethane dispersion using a prepolymer formulation which includes an aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms.

Last updated: 26.04.2011    Worldwide Database    5.7.22; 92p



**Espacenet**

# **Bibliographic data: JP 4463992 (B2)**

## **AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS USEFUL FOR PREPARING POLYMERS WITH IMPROVED MOISTURE RESISTANCE PROPERTIES**

**Publication date:** 2010-05-19

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**

- **international:** C08G18/00; C08G18/08; C08G18/12; C08G18/28; C08G18/30; C08G18/36; C08G18/48; C08G18/66; C08K3/00; C08L75/04; D06M15/568
- **European:** C08G18/08B6E; C08G18/28D5F; C08G18/36; C08G18/48F5B; C08G18/66H; C08G18/66P6; C08G18/12

**Application number:** JP20000589592T 19991203

**Priority number (s):** US19980112702P 19981218; WO1999US28804 19991203

**Also published as:**

- [JP 2002533490 \(T\)](#)
- [WO 0037525 \(A1\)](#)
- [ID 28969 \(A\)](#)
- [ES 2270635 \(T3\)](#)
- [EP 1141067 \(A1\)](#)
- [more](#)

**Abstract not available for JP 4463992 (B2)**

**Abstract of corresponding document: WO 0037525 (A1)**

The present invention is a polyurethane dispersion that can be used to prepare polyurethane polymers which have moisture resistant properties. Moisture resistant polymers of the present invention are obtained by preparing the polymers from a polyurethane dispersion using a prepolymer formulation which includes an aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms.

Last updated: 26.04.2011    Worldwide Database    5.7.22; 92p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-533490  
(P2002-533490A)

(43) 公表日 平成14年10月8日 (2002.10.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 4
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 L 0 3 3
D 0 6 M 15/568		D 0 6 M 15/568	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2000-589592(P2000-589592)	(71) 出願人	ザ ダウ ケミカル カンパニー THE DOW CHEMICAL CO MPANY アメリカ合衆国ミシガン州48674ミドラン ド・ダウセンター2030
(86) (22) 出願日	平成11年12月3日 (1999.12.3)	(72) 発明者	ムーア, ダグラス アール. アメリカ合衆国, テキサス 77531, クル ート, アパートメント ナンバー 1602, ハックベリー ストリート 201
(85) 翻訳文提出日	平成13年6月15日 (2001.6.15)	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外4名)
(86) 国際出願番号	PCT/US 99/28804		
(87) 国際公開番号	WO 00/37525		
(87) 国際公開日	平成12年6月29日 (2000.6.29)		
(31) 優先権主張番号	60/112,702		
(32) 優先日	平成10年12月18日 (1998.12.18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, C A, CN, HU, ID, JP, KR, MX, NO, NZ , PL, RO, SG, TR, US, ZA		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防湿性の改良されたポリマーの製造に有用な水性ポリウレタン分散液

(57) 【要約】

本発明は、防湿性を有するポリウレタンポリマーの製造に用いることができるポリウレタン分散液である。本発明の防湿性は、5～30個の炭素原子を含む直鎖状側鎖置換基を有する脂肪族モノ、ジ、もしくはトリヒドロキシ化合物を主成分ポリマー組成物を用いてポリウレタン分散液より製造することによって得られる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** ポリイソシアネート及びポリオール混合物を含む組成物より製造されたイソシアネート末端プレポリマーを含む水性ポリウレタン分散液であって、前記ポリオール混合物が、5～30個の炭素原子を含む脂肪族側鎖置換基を有する少なくとも1種の脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物を含み、前記脂肪族側鎖置換基を有する脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物がポリマーの0.5～10wt%の濃度で存在する、水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 2】** 前記ポリイソシアネートがMDIである、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 3】** 前記5～30個の炭素原子を含む脂肪族側鎖置換基を有する脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物がグリセロールモノエステルである、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 4】** 外部界面活性剤により調製される、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 5】** 前記ポリオール混合物がポリエチレングリコールを含む、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 6】** 有機溶媒の実質的な非存在下において製造される、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 7】** 充填材と配合される、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 8】** 前記充填材が炭酸カルシウムである、請求項7記載の水性ポリウレタン分散液。

**【請求項 9】** 防湿性繊維を製造するための、請求項1記載の水性ポリウレタン分散液の使用。

**【請求項 10】** 前記繊維がカーペットである、請求項9記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

本発明は、ポリウレタンポリマーに関する。詳細には、本発明は、水性ポリウレタン分散液より得られるポリウレタンポリマーに関する。

### 【0002】

ポリウレタン分散液は公知であり、様々な用途において有用であるポリウレタンポリマーを得るために用いられる。ポリウレタン／尿素分散液は、例えばカーペット基材、木材仕上用のコーティング、ガラス繊維サイジング、織物材料、接着剤、自動車トップコート及びプライマー、包装用フィルム、手袋及び他の用途を得るために用いられる。ポリウレタン分散液は、例えば米国特許第4,857,565号、米国特許第4,742,095号、米国特許第4,879,322号、米国特許第3,437,624号、米国特許第5,037,864号、米国特許第5,221,710号、米国特許第4,237,264号、及び米国特許第4,092,286号に記載されているように、様々な方法により製造することができる。

### 【0003】

ポリウレタン分散液は、米国特許出願第09/039978号に記載の方法によって得ることができる。この方法により製造された分散液はポリウレタンカーペット基材及びポリウレタン織物基材を得るのに有用である。しかし、カーペットの下側の基材に液体が流出するもしくは吸収されるという流出が発生する問題が生ずる。水、飲料、食品、血液、及び糞便のような流出した液体はカーペット基材を浸透し、カーペットの裏側に達し、これは様々な洗浄法に対して許容されない。防湿性を有するポリマー材料は、手袋のような防湿性衣類又は包装において有用である。

### 【0004】

様々な方法が、水性ポリマー分散液から得られるポリマーに防湿層を提供している。例えば、分散液のコーティング重量を多くし、ポリマーの厚さを高めることができる。また、水性ポリマー分散液にワックスを加えることにより、カーペットに防湿層が与えられる。防湿層を与える他の公知の方法は、カーペット基材に用いられる充填材の量を少なくすることである。米国特許第5,763,040号に記

載されているように、不透過性布帛もしくはフィルムをカーペットに貼付することもできる。さらに他の方法は、第二の基材の下側にフルオロケミカルを塗布することを含み、これは米国特許第5,348,785号に記載されている。水不透過性を与えるためのフルオロケミカルの使用は米国特許第4,619,853号及び4,643,930号にも記載されている。水不透過性フィルムは米国特許第4,336,089号に記載されている。様々な疎水性組成物を第二の基材に塗布することは米国特許第5,558,916号に記載されている。

#### 【0005】

ポリウレタンポリマーの製造分野において、製造工程を複雑にすることなく、又はポリウレタンポリマーの他の特性を変えることなく、ポリウレタンポリマーに防湿層を与える成分を含むポリウレタン分散液を製造することが望ましい。また、ポリマー又はこのポリマーより製造される製品のコストをそれほど高めることのない方法によりそのようなポリマーを製造することが望ましい。

#### 【0006】

一態様において、本発明は、ポリイソシアネート及びポリオール混合物を含む組成物より製造されたイソシアネート末端プレポリマーを含む水性ポリウレタン分散液であって、前記ポリオール混合物が、5～30個の炭素原子を含む脂肪族側鎖置換基を有する少なくとも1種の脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物を含み、前記脂肪族側鎖置換基を有する脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物がポリマーの0.5～10wt%の濃度で存在する、水性ポリウレタン分散液である。

#### 【0007】

他の態様において、本発明は、ポリイソシアネート及びポリオール混合物を含む組成物より製造されたイソシアネート末端プレポリマーを含む水性ポリウレタン分散液の層を基材に塗布し、この分散液を硬化させることにより形成されたポリマー層を含む防湿性ポリウレタンポリマーであって、前記ポリオール混合物が、5～30個の炭素原子を含む脂肪族側鎖置換基を有する少なくとも1種の脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物を含み、前記脂肪族側鎖置換基を有する脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物がポリマーの0.5～10wt%の濃度

で存在する、防湿性ポリウレタンポリマーである。

#### 【0008】

さらに他の態様において、本発明は、ポリイソシアネート及びポリオール混合物を含む組成物より製造されたイソシアネート末端プレポリマーを含む水性ポリウレタン分散液の層を織物に塗布し、この分散液を硬化させることにより形成されたポリマーと織物を含む防湿性織物であって、前記ポリオール混合物が、5～30個の炭素原子を含む脂肪族側鎖置換基を有する少なくとも1種の脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物を含み、前記脂肪族側鎖置換基を有する脂肪族モノ、ジもしくはポリヒドロキシ化合物がポリマーの0.5～10wt%の濃度で存在する、防湿性織物である。

#### 【0009】

本発明の防湿性ポリウレタンは、クッション性を有する床材、例えば広幅織り布、カーペットタイル、又はビニル床材；接着剤；コーティング；保護布もしくは保護具、例えば手袋及びエプロン；包装；又は防湿性ポリマーが有用である他の用途において有用である。

#### 【0010】

一実施態様において、本発明は、防湿性の優れたコーティングもしくはフォームを与えることのできる水性ポリウレタン分散液である。本発明のポリウレタン分散液は水と、ポリウレタン、ポリウレタンを形成することのできる混合物、又はこの両者の混合物のいずれかを含む。本発明のポリウレタン分散液は所望により、連鎖延長剤、界面活性剤、充填材、分散剤、フォーム安定剤、増粘剤、難燃剤、及び／又はポリウレタン組成物において有効な他の所望の材料を含む。

#### 【0011】

本発明の組成物のポリイソシアネート成分は、あらゆる有機ポリイソシアネート、変性ポリイソシアネート、イソシアネートをベースとするプレポリマー、及びこれらの混合物を用いて製造することができる。これらは脂肪族及び環式脂肪族イソシアネートを含むが、芳香族、特に多官能性芳香族イソシアネート、たとえば2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート及び対応する異性体混合物；4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）及び対応する異

性体混合物；4,4'-、2,4'-及び2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートPMD I；並びにPMD Iとトルエンジイソシアネートの混合物が好ましい。最も好ましくは、本発明のプレポリマー組成物の製造に用いられるポリイソシアネートはMD I又はPMD Iである。

#### 【0012】

本発明のポリウレタン分散液はポリウレタン及び／又はポリウレタン形成材料の水性分散液である。本発明において、ポリウレタン分散液は他のポリマー及び／又はオリゴマー化合物を含んでいてもよく、これは限定するものではないが、尿素、ビウレット、アロホネート、及びイソシアネートと組成物中に存在する様々な活性水素含有化合物との反応より得られる官能基を有する他の化合物を含む。ポリウレタン形成材料とは、ポリウレタンポリマーを形成することができる材料である。ポリウレタン形成材料は、例えばポリウレタンプレポリマーを含む。本発明の実施において有用なプレポリマーは、活性水素含有化合物を所定量のイソシアネートと反応させることにより製造される。イソシアネート官能基は分散液の0.2wt%～40wt%の量存在する。好適なプレポリマーは100～10,000の分子量を有する。

#### 【0013】

本発明の実施において有用なプレポリマーは分散条件において実質的に液体であるべきである。液体プレポリマーを得るために液体溶剤もしくは希釈剤、例えば揮発性有機化合物（VOC）を加えることも可能であるが、本発明においては溶剤もしくは希釈剤を用いないことが好ましい。それは、これらの成分の除去は余分な工程画必要でありかつVOCの使用に伴う環境上の問題があるからである。好ましくは、本発明のポリウレタン分散液は有機溶剤を実質的に用いないで製造される。

#### 【0014】

活性水素化合物は、窒素、酸素もしくは硫黄のような電気陰性原子に直接結合した水素原子を少なくとも1個含む官能基を有する化合物である。様々なタイプの活性水素化合物、例えばアミン、アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びメルカプタンがポリウレタンポリマーの製造分野にお



いて公知である。本発明の実施に用いるに適した活性水素化合物は、約10,000未満の分子量を有するポリオールである。

#### 【0015】

本発明において用いられる脂肪族置換ヒドロキシ官能性化合物は1～30個の炭素原子を有する脂肪族置換基及び1以上のヒドロキシル基を有する化合物からなる。この化合物の例は、グリコール、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、もしくはトリメチロールエタン（これは1～30個の炭素を有するカルボン酸、好ましくは5～22個の炭素を有するカルボン酸、より好ましくは10～15個の炭素を有するカルボン酸で部分エステル化されている）。これらの化合物の例は、グリセロールモノオレエート、グリセロールモノベヘネート、グリセロールモノタレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノパルミテート、トリメチロールプロパンモノステアレート、及びこれらの混合物を含む。他のタイプの化合物は、上記化合物のポリマー、及びこれらの化合物と他のグリコール、ジオール及び酸もしくは無水物とのコポリマーを含む。さらに、脂肪族置換基は酸素もしくは窒素のようなヘテロ原子を介してこの化合物のヒドロキシル部分に結合してもよく、そのような化合物はN,N-ビス(ヒドロシアルキル)アルキルアミンを含み、その1例は、N-ステアリルジエタノールアミンである。分枝鎖ヒドロシアルカン、例えば1,2-ジヒドロシオクタデカンも用いてよい。さらに、ソルビタンをベースとするエステル、例えばソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、及びこれらの混合物も用いてよい。これらのうち、グリセロールモノエステルが好ましい。

#### 【0016】

本発明において用いる脂肪族置換ヒドロキシ官能性化合物は、防湿に有効なポリマーを製造するために驚くべきほど低い濃度で用いることができる。好ましくは、この脂肪族置換ヒドロキシ官能性化合物はポリマー分散液のポリマー質量の0.5～10パーセントの濃度で存在する。より好ましくは、この脂肪族置換ヒドロキシ官能性化合物はポリマー分散液のポリマー質量の1.0～4.5パーセントの濃度で存在し、さらに好ましくは、この脂肪族置換ヒドロキシ官能性化合物はポリマー分散液のポリマー質量の1.5～2.5パーセントの濃度で存在する。

#### 【0017】

本発明のポリウレタン分散液と組み合わせて他のタイプの水生ポリマー分散液を用いることができる。本発明のポリウレタン分散液と混合するに有用な好適な分散液は、スチレンーブタジエン分散液、スチレンーブタジエンー塩化ビニリデン分散液、スチレンーアルキルアクリレート分散液、又はアクリル分散液及びこれらの混合物を含む。

#### 【0018】

本発明は所望により連鎖延長剤又は架橋剤を含む。連鎖延長剤は、ポリウレタンプレポリマー中のイソシアネート官能基とこの連鎖延長剤との反応によりポリウレタンプレポリマーの分子量を高める、すなわちポリウレタンプレポリマーの鎖延長を行うために用いられる。好適な連鎖延長剤又は架橋剤は、通常分子あたり約2以上の活性水素基を有する低当量活性水素含有化合物である。連鎖延長剤は通常2以上の活性水素基を有し、一方架橋剤は3以上の活性水素基を有する。活性水素基はヒドロキシル、メルカプチル、又はアミノ基であってよい。アミン連鎖延長剤はブロックされていてもよく、封入されていてもよく、又は反応性が低下されていてもよい。他の材料、特に水、は鎖を延長するように機能し、従って、連鎖延長剤となり得る。

#### 【0019】

ポリアミンが好ましい連鎖延長剤である。この連鎖延長剤はアミン末端ポリエーテル、例えばHuntsman Chemical Company製のJeffamine D-400、アミノエチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1,5-ジアミノ-3-メチルペンタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アミノエチルエタノールアミン、トリエチレンテトラアミン、トリエチレンペンタアミン、エタノールアミン、立体異性体の形態のリシン及びその塩、ヘキサレンジアミン、ヒドラジン及びピペラジンからなる群より選ばれる。本発明の実施において、連鎖延長剤は水溶液として用いられる。

#### 【0020】

本発明のポリウレタンポリマーの製造において、連鎖延長剤を用いることは所望ではあるが有利である。通常、連鎖延長剤は、連鎖延長剤の1当量と反応する

イソシアネートの1当量を基準として、プレポリマー中に存在する0～100パーセントのイソシアネート官能基と反応するに十分な量で用いられる。水を連鎖延長剤として作用させ、存在するイソシアネート官能基の一部もしくはすべてと反応させることが望ましい。連鎖延長剤とイソシアネートの間の反応を促進するために、所望により触媒が用いられる。

#### 【0021】

本発明の実施において触媒は所望の成分である。本発明において使用することが適した触媒は、3級アミン、有機金属化合物、及びこれらの混合物を含む。例えば、好適な触媒は、ジ-n-ブチル錫ビス（メルカプト酢酸イソオクチルエステル）、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫スルフィド、オクタン酸第一錫、オクタン酸鉛、アセチルアセトン酸第二鉄、ビスマスカルボキシレート、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、及びこれらの混合物を含む。触媒の量は有利には、不粘着状態までの比較的速い硬化が得られるような量で用いられる。有機金属触媒を用いる場合、その硬化はポリウレタン形成組成物の100質量部に対して0.01～0.5部で用いて得られる。3級アミン触媒を用いる場合、この触媒は好ましくは、ポリウレタン形成組成物100質量部に対して0.01～3部の量で用いて好適な硬化を与える。アミンタイプ触媒及び有機金属触媒の両者を組み合わせて用いることもできる。

#### 【0022】

本発明は所望により充填材を含む。この充填材は従来の充填材、例えば粉碎ガラス、炭酸カルシウム、三水和アルミニウム、タルク、ベントナイト、三酸化アンチモン、カオリン、フライアッシュ等を含む。本発明の実施において、ポリウレタン分散液中の好適な充填材量は、ポリウレタン100部に対して100～1000部（pph）である。好ましくは、充填材は少なくとも約200pph、より好ましくは少なくとも約300pph、最も好ましくは少なくとも約400pphの量で混入される。

#### 【0023】

本発明は所望により湿潤剤を含む。湿潤剤は充填材及びポリウレタン形成組成物を互いに混和性にするのを促進する。有効な湿潤剤は、リン酸塩、例えばヘキサメタリン酸ナトリウムを含む。湿潤剤は充填材100質量部に対して少なくとも

も約0.5部の濃度で本発明のポリウレタン形成組成物に含まれる。

#### 【0024】

本発明は所望により増粘剤を含む。増粘剤は低粘度ポリウレタン分散液の粘度を高めるために本発明において有効である。本発明において好適な増粘剤は、ポリウレタン分散剤の製造分野において公知のあらゆる増粘剤であつてよい。例えば、好適な増粘剤は、ALCOGUM VEP-II (ALCOGUM VEP-IIはAlco Chemical Corporationの商品名である) 及びPARAGUM 231 (PARAGUM 231はPara-Chem Southern, INC.の商品名である) を含む。増粘剤は所望の粘度の分散液を得るために必要な量で用いられる。

#### 【0025】

本発明は他の所望の成分を含んでもよい。例えば、本発明のポリウレタン形成組成物は、界面活性剤、発泡剤、起泡剤、難燃剤、顔料、帯電防止剤、強化繊維、酸化防止剤、防腐剤、酸除去剤を含む。好適な発泡剤の例は、気体及び／又は気体の混合物、たとえば空気、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム；液体、例えば吸い、揮発性ハロゲン化アルカン、例えば様々なクロロフルオロメタン及びクロロフルオロエタン；アゾ発泡剤、例えばアゾビス（ホルムアミド）を含む。

#### 【0026】

起泡剤は通常、液体に気体を機械的に導入して起泡（機械的起泡）を形成する。ポリウレタンポリマーの機械的起泡はポリウレタンポリマーの製造分野において公知の方法である。起泡したポリウレタンフォームの製造において、Oakes又はFirestone発泡機のような装置を用いて、すべての成分を混合し、次いで気体をこの混合物に混入させることが好ましい。カーペット基材用の起泡の製造において、安定な起泡を得ることは必要ない。カーペット基材製造法において、起泡したフォームは、通常、起泡を破壊する延伸ツールを用いてカーペットの裏で広げられる。

#### 【0027】

界面活性剤は所望の成分であるが、本発明の実施において望ましい。有効な界面活性剤は、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、又はノニオン界面活性

剤である。アニオン界面活性剤の例は、スルホネート、カルボキシレート、及びホスフェートを含む。カチオン界面活性剤の例は、4級アミンを含む。ノニオン界面活性剤の例は、シリコーン界面活性剤及びエチレンオキシドを含むブロックコポリマーを含む。本発明の実施において有効な界面活性剤は、外部界面活性剤又は内部界面活性剤のいずれであってもよい。外部界面活性剤は、分散液の製造の間にポリマーと化学的に反応して共有結合を形成することのない界面活性剤である。内部界面活性剤は、分散液の製造の間にポリマーに化学的に反応する界面活性剤である。界面活性剤は、ポリウレタン成分100質量部に対して0.01～20部の量で本発明の組成物に含められる。好ましくは、本発明の組成物は内部界面活性剤ではないポリウレタンプレポリマーを含む。

#### 【0028】

通常、本発明の防湿性ポリマーを製造するために、ポリウレタン分散液の製造分野において公知の方法を本発明において用いることができる。本発明の防湿性ポリマーは、貯蔵安定性であるポリウレタン分散液又は貯蔵安定性ではないポリウレタン分散液より製造することができる。貯蔵安定性ポリウレタン分散液とは、平均粒度が約5  $\mu\text{m}$ 未満であるポリウレタン分散液である。貯蔵安定性ではないポリウレタン分散液とは、平均粒度が5  $\mu\text{m}$ より大きいものである。例えば、好適な分散液は、ポリウレタンプレポリマーを水と混合し、ブレンダーを用いてプレポリマーを水に分散させることにより製造される。又は、好適な分散液はプレポリマーを水と共に混合装置に入れ、ミキサー内で水とプレポリマーを分散させることにより製造される。ポリウレタンの水性分散液の連続製造法は公知であり、本発明において用いることができる。例えば、米国特許第4,857,565号、4,742,095号、4,879,322号、3,437,624号、5,037,864号、5,221,710号、4,237,264号及び4,092,286号はすべてポリウレタン分散液を得るに有効な連続法を記載している。さらに、米国特許第5,539,021号に記載の連続法によって内相比の高いポリウレタン分散液を製造することができる。さらに、米国特許出願第09/039978号に記載されているように、効率を最大にするために連続法と連続供給分散法を組み合わせることが有利である。

#### 【0029】

本発明のポリマーはあらゆる基材に適用することができるが、好ましくはこの基材は織物である。より好ましくは、この基材はカーペットであり、ポリマーは防湿性基材の形態である。本発明のカーペット基材は、ポリウレタン基材カーペットの分野において一般的なもしくは一般的ではない方法を用いて、本発明のポリウレタン分散液より製造することができる。本発明のポリウレタン基材カーペットの製造において、ポリウレタン形成組成物はカーペット基材の片面上に好ましくは均一な厚さの層として適用される。本発明のポリウレタン分散液は、プレコート、ラミネートコート又はフォームコートとして適用することができる。ポリウレタンプレコート、ラミネートコート、及びフォームコートは公知の方法により製造することができる。分散液より形成されたプレコート、ラミネートコート及びフォームコートは、例えば、P. L. Fitzgerald, "Integral Latex Foam Carpet Cushioning", J. Coat. Fab. 1977, Vol. 7 (pp. 107-120) 及び R. P. Brentin, "Latex Coating Systems for Carpet Backing", J. Coat. Fab. 1982, Vol. 12 (pp. 82-91) に記載されている。

#### 【0030】

ポリウレタン形成組成物は、それが不粘着性状態に硬化する前にカーペット基材に適用される。又は、完全に反応したイソシアネート官能基を含むポリウレタン分散液は適当な基材に適用することができ、それによりポリマーを硬化させる必要性が排除される。通常、ポリウレタン形成組成物は1次基材に結合している表面に適用されるが、メッシュもしくはフリースのような2次基材に適用してもよい。この組成物はドクターナイフ、エアーナイフ、もしくは押出機のような装置を用いて適用してよい。又は、この組成物は移動しているベルトもしくは他の好適な装置上に層に形成し、脱水し、及び／又は一部硬化させ、次いでダブルベルト（ダブルバンドとしても知られている）ラミネーターもしくは移動するベルトのような装置を用いてカーペット基材に結合させる。用いられるポリウレタン形成組成物の量は、5～500オンス／平方ヤード（ $0.0695 \sim 6.95 \text{ kg/m}^2$ ）であり、織物の特性によってきまる。層を形成した後、分散液から水を除去し、この層を適当な熱源、例えば赤外オーブン、対流オーブン又は加熱プレートから加熱して硬化させる。

### 【0031】

本発明の実施において、ポリウレタンカーペット基材の製造に用いられる工程はすべて連続法で行うことができる。例えば、第一の工程において、連続法でプレポリマーを適当な活性水素含有化合物から製造し、このプレポリマーを第一工程で得られたままで水と共に混合装置に供給して水性分散液を得、この水性分散液を連続法でカーペット基材に適用してポリウレタン基材カーペットを得る。

### 【0032】

以下の実施例は本発明を説明するものである。この実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

### 【0033】

#### 実施例 1

プレポリマー（以後、プレポリマーAとよぶ）を以下のようにして製造する。

195.7部（0.1957当量）のVORANOL 5287、1000g/eqの当量を有する12.5パーセントエチレンオキシドキャップポリプロピレンオキシド；93.02部（0.7442当量）のISONATE 250P、25パーセント2,4'-MDIと75パーセント4,4'-MDIの混合物；5.28部（0.02966当量）のEMEREST 2421グリセロールモノオレエート及び6.0部（6.316ミリ当量）の、950の分子量を有するポリエチレングリコールモノオール（MP EG）を、ガラス容器内で70℃に加熱して約15時間混合する。得られたプレポリマーは6.88のNCO含有率、610のイソシアネート当量、及び25℃において6040cpsの粘度を有している。上記のEMEREST 242はHenkel Corpの商品名であり、VORANOL 5287及びISONATE 250PはThe Dow Chemical Companyの商品名である。

### 【0034】

ポリウレタン分散液を以下のようにして製造する。

75.58部のプレポリマーA；9.9部のDESULF DBS-25T、ドデシルベンゼンスルホン酸のトリエタノールアミン塩の25パーセント水溶液；及び20.08部の水を室温において混合し、次いでガラスフラスコ中で3000rpmにて攪拌する。この混合物に44.4部の10パーセントピペラジン水溶液を加え、3000rpmにて1分間攪拌を続ける。得られた混合物を攪拌棒により一晩攪拌し、ペイントフィルターを通して

ろ過し、粘度の低い、平均粒度が $0.24\mu\text{m}$ である55パーセント固体ポリウレタン分散液を得る。上記DESULF DBS-25TはDeForest Chemical Co.の商品名である。

#### 【0035】

ポリウレタン分散液により裏打ちされたカーペットを以下のようにして製造する。

178.6部の分散液（100部固体）及び200部の炭酸カルシウム充填材を混合することにより、上記分散液を配合する。次いで、3.0部のPARAGUM 241増粘剤を加える。これを $38.5\text{oz/yd}^2$  ( $1.3\text{kg/m}^2$ )のコーティング重量で $23\text{oz/yd}^2$  ( $0.8\text{kg/m}^2$ )のグレージ重量のナイロンレベルループスタイルカーペットの裏面に塗布する。ポリプロピレン織物、 $3.3\text{oz/yd}^2$  ( $0.11\text{kg/m}^2$ )、を2次基材として塗布する。このカーペットを $132^\circ\text{C}$ において12分間乾燥させ、次いでテストを行う前に一晩平衡にさせた。PARAGUM 241はPara-Chem Southern, Incの商品名である。

#### 【0036】

このカーペットを以下のようにしてテストする。

実施例1のカーペットは17.4ポンド (7.9kg)のタフトロック及び11.2ポンド (5.1kg)のリウエット(rewet)タフトロックを有する。タフトバインド値はASTM D1335により得る。実施例1のカーペットは10.1ポンド/in ( $1.8\text{kg/cm}$ )のドライ剥離及び5.0ポンド/in ( $0.89\text{kg/cm}$ )のリウエット剥離を有する。この剥離は加工したカーペットから二次ポリプロピレンスクリムを除くのに必要な力である。これはカーペットの3インチ×9インチ ( $7.6\text{cm}\times 22.9\text{cm}$ )のストリップを切り取り、必要な力を測定しながらカーペットの主要部から二次スクリムを剥がすことにより測定される。リウエット剥離は、カーペット片を吸いに1分間浸漬し、テストの前に水気をとることを除き、同様にして測定する。このカーペットは17.7ポンド (8.0kg)のハンドパンチを有する。このハンドパンチは9インチ×9インチ ( $22.9\text{cm}\times 22.9\text{cm}$ )のカーペット片に、ロードセルに接続した外径2.25インチ (5.7cm)の中実円筒形シリンダーを用いて、1分あたり12.0インチ (30.5cm)の速度で内径2.25インチ (5.7cm)のシリンダーに0.5インチ (1.27cm)押し込むのに必要な力である。このカーペットは、100mlのメチレンブルー染料の水溶液を1mの高さから12×12インチ ( $30.5\times 30.5\text{cm}$ )のカーペット片に注ぎ、24時間放置する、B



British spillテストとして知られている耐水性テストに合格する。このサンプルにカミソリによって刻みを付け、内部をあらわにする。内部にブルー染料が浸透していない場合に合格とする。

#### 【0037】

##### 実施例2

実施例1と同様にしてプレポリマー及び分散液を製造する。100部の炭酸カルシウム、100部のGamma Sperse CS-11及び0.6部のPARAGUM 241を用いて分散液を配合することを除き、実施例1の方法を用い分散液を配合する。これをカーペットの裏面に $37.1\text{oz/yd}^2$  ( $1.26\text{kg/m}^2$ ) のコート重量で塗布し、得られたカーペットは以下のテスト結果を与える。

#### 【0038】

ハンド(1b.)	13.8(6.3kg)
タフトロック(1b.)	19.8(9.0kg)
リウエットタフトロック(1b.)	13.3(6.0kg)
British Spillテスト	合格

上記のGamma Sperse CS-11は、疎水性を高めるためにステアリン酸アンモニウムで処理された炭酸カルシウムであり、Georgia Marble Co.の商品名である。

#### 【0039】

##### 比較例3

プレポリマーBを以下のようにして製造する。

190.85部(0.1908当量)のVORANOL 5287; 99.25部(0.794当量)のISONATE 250P、25パーセント2,4'-MDIと75パーセント4,4'-MDIの混合物; 3.9部(0.07358当量)のジエチレングリコール; 及び6.0部(6.316ミリ当量)の、950の分子量を有するポリエチレングリコールモノオール(MPEG)を、ガラス容器内で70℃に加熱して約15時間混合する。得られたプレポリマーは約7.3のNCO含有率、575のイソシアネート当量、及び25℃において約7000cpsの粘度を有している。上記のISONATE 250PはThe Dow Chemical Companyの商品名である。

#### 【0040】

ポリウレタン分散液を以下のようにして製造する。

75.5部のプレポリマーB；9.9部のドデシルベンゼンスルホン酸のトリエタノールアミン塩の25パーセント水溶液；及び19.3部の水を室温において混合し、次いでガラスフラスコ中で3000rpmにて攪拌する。この混合物に45.3部の10パーセントピペラジン水溶液を加え、3000rpmにて1分間攪拌を続ける。得られた混合物を攪拌棒により一晩攪拌し、ペイントフィルターを通してろ過し、粘度の低い、平均粒度が $0.3\mu\text{m}$ である55パーセント固体ポリウレタン分散液を得る。

#### 【0041】

ポリウレタン分散液により裏打ちされたカーペットを以下のようにして製造する。

178.6部の分散液（100部固体）及び200部の炭酸カルシウム充填材を混合することにより、上記分散液を配合する。次いで、4.1部のPARAGUM 241増粘剤を加える。これを $38.5\text{oz/yd}^2$  ( $1.3\text{kg/m}^2$ )のコーティング重量で $23\text{oz/yd}^2$  ( $0.8\text{kg/m}^2$ )のグレージ重量にてナイロンレベルループスタイルカーペットの裏面に塗布する。ポリプロピレン織物、 $3.3\text{oz/yd}^2$  ( $0.11\text{kg/m}^2$ )、を2次基材として塗布する。このカーペットを $132^\circ\text{C}$ において12分間乾燥させ、次いでテストを行う前に一晩平衡にさせた。

#### 【0042】

このカーペットを以下のようにしてテストする。

比較例3のカーペットは実施例1のカーペットと実質的に同じである。これは18.5ポンド (8.4kg)のタフトロック及び8.9ポンド (4.0kg)のリウェット (rewet) タフトロックを有する。比較例3のカーペットは10.1ポンド/in ( $1.8\text{kg/cm}$ )のドライ剥離及び5.0ポンド/in ( $0.89\text{kg/cm}$ )のリウェット剥離を有する。比較例3のカーペットは14.7ポンド (6.7kg)のハンドパンチを有する。このカーペットはBritish spillテストに合格しない。

#### 【0043】

##### 比較例4

比較例3と同様にしてプレポリマー及び分散液を製造する。100部の（炭酸カルシウム、100部のGAMMA SPERSE CS-11、及び0.98部のPARAGUM 241を用いて分散液を配合することを除き、比較例3の方法を用いて分散液を配合する。これを38

.5oz/yd<sup>2</sup> (1.3kg/m<sup>2</sup>) のコーティング重量でカーペットの裏面に塗布し、得られたカーペットは以下のテスト結果を与える。

【 0 0 4 4 】

ハンド (lb.)	11.8 (5.4kg)
タフトロック (lb.)	18.9 (8.6kg)
リウエットタフトロック (lb.)	12.4 (5.6kg)
British Spillテスト	不合格

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<p>Int'l Application No PCT/US 99/28804</p>																
<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/66 C08G18/32</p>																
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G</p>																
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>																
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>																
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 4 096 127 A (SCHURMANN HORST ET AL) 20 June 1978 (1978-06-20) column 2, line 64 - column 3, line 68; claims 1,5,6</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 417 723 A (TRAEUBEL HARRO ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) claim 1; examples</td> <td>1,3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5 712 342 A (KIM YANG BAE ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) claims 1,13,15</td> <td>1,3,7,9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 98 12273 A (PPG INDUSTRIES INC) 26 March 1998 (1998-03-26) page 7, line 10 - line 19; claims 1,4,5</td> <td>1-4,9</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 4 096 127 A (SCHURMANN HORST ET AL) 20 June 1978 (1978-06-20) column 2, line 64 - column 3, line 68; claims 1,5,6	1-3	X	US 5 417 723 A (TRAEUBEL HARRO ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) claim 1; examples	1,3	A	US 5 712 342 A (KIM YANG BAE ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) claims 1,13,15	1,3,7,9	A	WO 98 12273 A (PPG INDUSTRIES INC) 26 March 1998 (1998-03-26) page 7, line 10 - line 19; claims 1,4,5	1-4,9
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
X	US 4 096 127 A (SCHURMANN HORST ET AL) 20 June 1978 (1978-06-20) column 2, line 64 - column 3, line 68; claims 1,5,6	1-3														
X	US 5 417 723 A (TRAEUBEL HARRO ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) claim 1; examples	1,3														
A	US 5 712 342 A (KIM YANG BAE ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) claims 1,13,15	1,3,7,9														
A	WO 98 12273 A (PPG INDUSTRIES INC) 26 March 1998 (1998-03-26) page 7, line 10 - line 19; claims 1,4,5	1-4,9														
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>																
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>5 May 2000</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>12/05/2000</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.O. Box 5516 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Angiolini, D</p>															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/28804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4096127 A	20-06-1978	DE 2457972 A	16-06-1976
		AR 208936 A	15-03-1977
		AT 356510 B	12-05-1980
		AT 611077 A	15-09-1979
		AT 343915 B	26-06-1978
		AT 911175 A	15-10-1977
		AU 8681075 A	26-05-1977
		BE 836210 A	01-04-1976
		BR 7508038 A	24-08-1976
		CA 1068440 A	18-12-1979
		CH 622535 A	15-04-1981
		CS 198254 B	30-05-1980
		DD 128378 A	16-11-1977
		ES 442993 A	01-07-1977
		FI 753272 A, B,	08-06-1976
		FR 2293449 A	02-07-1976
		GB 1516340 A	05-07-1978
		HU 173146 B	28-03-1979
		IE 42099 B	04-06-1980
		IL 48499 A	29-09-1978
		IT 1052461 B	20-06-1981
		JP 1048824 C	28-05-1981
		JP 51088598 A	03-08-1976
		JP 55041607 B	25-10-1980
		NL 7514248 A, B,	09-06-1976
		NO 754055 A, B,	09-06-1976
		SE 425397 B	27-09-1982
		SE 7513727 A	08-06-1976
		YU 308275 A	27-04-1983
		ZA 7507197 A	27-10-1976
US 5417723 A	23-05-1995	DE 4421292 A	21-12-1995
US 5712342 A	27-01-1998	KR 167002 B	20-03-1999
WO 9812273 A	26-03-1998	AU 4583197 A	14-04-1998

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CK021 DE126 DE146 DE236  
DJ006 DJ036 DJ046 DM006  
FD016 FD200 FD320 FD330  
GH00 GK02  
4J034 BA08 CA04 CA05 CA13 CA15  
CA17 CC03 CC05 CC09 CC23  
CC29 CC34 CC61 CC62 DA01  
DF01 DG00 DH02 HA07 HC12  
HC52 HC64 HC71 MA03 MA04  
RA07 RA09  
4L033 AA08 AB09 AC03 AC15 CA51

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>7</sup> :</b> <b>C08G 18/66, 18/32</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 00/37525</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 29 June 2000 (29.06.00)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US99/28804 <b>(22) International Filing Date:</b> 3 December 1999 (03.12.99)  <b>(30) Priority Data:</b> 60/112,702 18 December 1998 (18.12.98) US  <b>(71) Applicant (for all designated States except US):</b> THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Mid- land, MI 48674 (US).  <b>(72) Inventor; and</b> <b>(75) Inventor/Applicant (for US only):</b> MOORE, Douglas, R. [US/US]; 201 Hackberry Street, Apartment Number 1602, Clute, TX 77531 (US).  <b>(74) Agent:</b> TYLER, Gene, L.; Intellectual Property, B-1211, 2301 Brazosport Blvd., Freeport, TX 77541 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AU, BR, CA, CN, HU, ID, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, TR, US, ZA, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the</i> <i>claims and to be republished in the event of the receipt of</i> <i>amendments.</i>
<b>(54) Title:</b> AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS USEFUL FOR PREPARING POLYMERS WITH IMPROVED MOISTURE RESISTANCE PROPERTIES  <b>(57) Abstract</b>  The present invention is a polyurethane dispersion that can be used to prepare polyurethane polymers which have moisture resistant properties. Moisture resistant polymers of the present invention are obtained by preparing the polymers from a polyurethane dispersion using a prepolymer formulation which includes an aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms.		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						



## AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS USEFUL FOR PREPARING POLYMERS WITH IMPROVED MOISTURE RESISTANCE PROPERTIES

This invention relates to polyurethane polymers. This invention particularly  
5 relates to polyurethane polymers obtained from aqueous polyurethane dispersions.

Polyurethane dispersions are known, and can be used to obtain polyurethane  
polymers that can themselves be useful in various applications. Polyurethane/urea  
dispersions can be used to obtain, for example: carpet backings; coatings for wood  
finishing; glass fiber sizing; textiles; adhesives; automotive topcoats and primers; films  
10 for packaging; gloves, and other applications. Polyurethane dispersions can be  
prepared by various processes, including, for example, those described in: U.S. Patent  
No. 4,857,565; U.S. Patent No. 4,742,095; U.S. Patent No. 4,879,322; U.S. Patent No.  
3,437,624; U.S. Patent No. 5,037,864; U.S. Patent No. 5,221,710; U.S. Patent No.  
4,237,264; and, U.S. Patent No. 4,092,286.

15 Polyurethane dispersions can be obtained according to a process that is  
described in U.S. Application Serial Number 09/039978. Dispersions prepared  
according to the process described therein can be useful for obtaining polyurethane  
carpet backings and polyurethane textile backings. Problems can result, however, in the  
20 event that a spill occurs wherein a liquid can flow onto, or be absorbed by, the backing  
on the underside of a carpet. Spilled liquids such as water, urine, beverage drinks, food,  
blood, and feces can penetrate a carpet backing to the underside of the carpet, which  
can be inaccessible to various cleaning methods. Polymeric materials having moisture  
resistance can be useful in protective wear such as gloves, for example, or packaging.

25

Various conventional methods can provide a moisture barrier to polymers  
obtained from aqueous polymeric dispersions. For example, increased coating weights  
of a dispersion can be used, thereby increasing the thickness of the polymer.  
30 Alternatively, wax added to an aqueous polymeric dispersion can provide a moisture

barrier to carpet. Another known method for providing a moisture barrier is to decrease the amount of filler used in a carpet backing formulation. A non-permeable fabric or film can also be applied to a carpet backing, as described in U. S. Pat. No. 5,763,040. Still another method involves applying a fluorochemical on the underside of a  
5 secondary backing, and is described in U.S. Pat. No. 5,348,785. Use of fluorochemicals to impart water impermeability is also described in U.S. Pat. Nos. 4,619,853 and 4,643,930. A water-impervious film is described in U.S. Pat. No. 4,336,089. Application of various hydrophobic compositions to a secondary backing is described in U.S. Pat. No. 5,558,916.

10

It would be desirable in the art of preparing polyurethane polymers, to prepare a polyurethane dispersion that includes a component that imparts a moisture barrier to a polyurethane polymer, without adding complexity to a manufacturing process, or significantly changing the other properties of the polyurethane polymer. It would also  
15 be desirable in the art to prepare such a polymer by a process that would not significantly increase the cost of manufacture of the polymer, or articles produced therefrom.

In one aspect, the present invention is an aqueous polyurethane dispersion  
20 comprising an isocyanate terminated prepolymer prepared from a formulation including a polyisocyanate and a polyol mixture, wherein the polyol mixture includes at least one aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms and wherein the aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent is present at  
25 a concentration of from 0.5 to 10 weight percent of the polymer.

In another aspect, the present invention is a moisture resistant polyurethane polymer comprising a polymer layer prepared by applying a layer of an aqueous polyurethane dispersion comprising an isocyanate terminated prepolymer prepared from  
30 a formulation including a polyisocyanate and a polyol mixture, wherein the polyol mixture includes at least one aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has

an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms and wherein the aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent is present at a concentration of from 0.5 to 10 weight percent of the polymer to a substrate and allowing the dispersion to cure.

5

In still another aspect, the present invention is a moisture resistant textile comprising a textile and adherent thereto a polymer prepared by applying a layer of an aqueous polyurethane dispersion comprising an isocyanate terminated prepolymer prepared from a formulation including a polyisocyanate and a polyol mixture, wherein  
10 the polyol mixture includes at least one aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms and wherein the aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent is present at a concentration of from 0.5 to 10 weight percent of the polymer to the textile and allowing the dispersion to cure.

15

Moisture resistant polyurethane of the present invention can be useful in cushioned flooring applications such as attached cushion broadloom, carpet tiles, carpet underlay, or vinyl flooring; adhesives applications; coatings; protective clothing or protective gear such as gloves and aprons; packaging; or any application where  
20 moisture resistant polymers can be useful.

In one embodiment, the present invention is an aqueous polyurethane dispersion composition that can yield a coating or a foam having good moisture resistance. A polyurethane dispersion of the present invention includes water, and either: a  
25 polyurethane; a mixture capable of forming a polyurethane; or a mixture of both. A polyurethane dispersion of the present invention can optionally include: chain extenders; surfactants; fillers; dispersants; foam stabilizers; thickeners; fire retardants, and/or other optional materials that can be useful in a polyurethane formulation.

30 The polyisocyanate component of the formulations of the present invention can be prepared using any organic polyisocyanates, modified polyisocyanates, isocyanate-

based prepolymers, and mixtures thereof. These can include aliphatic and cycloaliphatic isocyanates, but aromatic and especially multifunctional aromatic isocyanates such as 2,4- and 2,6-toluenediisocyanate and the corresponding isomeric mixtures; 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diphenyl-methanediisocyanate (MDI) and the  
5 corresponding isomeric mixtures; mixtures of 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diphenylmethanediisocyanates and polyphenyl polymethylene polyisocyanates PMDI; and mixtures of PMDI and toluene diisocyanates are preferred. Most preferably, the polyisocyanate used to prepare the prepolymer formulation of the present invention is MDI or PMDI.

10

A polyurethane dispersion of the present invention is an aqueous dispersion of a polyurethane and/or polyurethane-forming materials. For the purposes of the present invention, polyurethane dispersions can include other polymeric and/or oligomeric compounds including, but not limited to: ureas, biurets, allophanates, and other  
15 compounds having functionality that can be derived from the reaction of an isocyanate with the various active hydrogen containing compounds present in the formulation. Polyurethane-forming materials, as the term is used in the present invention, are materials which are capable of forming polyurethane polymers. Polyurethane-forming materials include, for example, polyurethane prepolymers. Prepolymers useful in the  
20 practice of the present invention can be prepared by reacting active hydrogen-containing compounds with an amount of isocyanate in excess of the active hydrogen functionality present in the reaction mixture. The isocyanate functionality can be present in an amount of from 0.2 wt. percent to 40 wt. percent of the dispersion. A suitable prepolymer can have a molecular weight in the range of from 100 to 10,000.

25

Prepolymers useful in the practice of the present invention should be substantially liquid under the conditions of dispersal. While it is possible to add a liquid solvent or diluent such as a volatile organic compound (VOC) to the prepolymer to obtain a more fluid prepolymer, it is preferred in this invention to utilize no solvent  
30 or diluent, as the removal of these ingredients require extra processing steps and possible environmental consequences from the use of these VOCs. Preferably, the

polyurethane dispersions of the present invention are prepared in the substantial absence of an organic solvent.

Active hydrogen compounds are compounds having functional groups that contain at least one hydrogen atom bonded directly to an electronegative atom such as nitrogen, oxygen or sulfur. Various types of active hydrogen compounds, such as amines, alcohols, polyether polyols, polyester polyols, and mercaptans, for example, are known to those skilled in the art of preparing polyurethane polymers. Active hydrogen compounds suitable for use in the practice of the present invention can be polyols having molecular weights of less than about 10,000.

The aliphatic substituted hydroxy functional compound employed in the invention can consist of any compound possessing an aliphatic substituent of from 1 to 30 carbon atoms and one or more hydroxyl groups. Examples of such compounds include glycols such as glycerin, trimethylolpropane, or trimethyloethane which are partially esterified with a 1 to 30 carbon carboxylic acid, preferably a 5 to 22 carbon carboxylic acid, and more preferably a 10 to 15 carbon carboxylic acid. Examples of these compounds include the group consisting of glycerol monooleate, glycerol monobenenate, glycerol monotallate, glycerol monostearate, glycerol monopalmitate, trimethylolpropane monostearate, and mixtures thereof. Other types of compounds include polymeric versions of the aforementioned compounds, and copolymers of these compounds with other glycols, diols and acids or anhydrides. In addition, the aliphatic substituent may be attached to the hydroxyl portion of the compound via heteroatoms such as oxygen or nitrogen, such compounds include the N,N-bis(hydroxyalkyl) alkylamines, one example of which is N-stearyl diethanolamine. Branched chain hydroxy alkanes such as 1,2-dihydroxyoctadecane may also be used. Additionally sorbitan based esters such as the group consisting of sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, sorbitan monolaurate, sorbitan monooleate, and mixtures thereof may also be used. Of these, the glycerol monoesters are preferred.

30

The aliphatic substituted hydroxy functional compound employed in the present invention can be used in a surprisingly low concentration to prepare polymers which are effective at repelling moisture. Preferably, the aliphatic substituted hydroxy functional compounds are present at a concentration of from 0.5 to 10 percent of the polymer weight of a polyurethane dispersion. More preferably, the aliphatic substituted hydroxy functional compounds are present at a concentration of from 1.0 to 4.5 percent of the polymer weight of a polyurethane dispersion and even more preferably, the aliphatic substituted hydroxy functional compounds are present at a concentration of from 1.5 to 2.5 percent of the polymer weight of a polyurethane dispersion.

10

Other types of aqueous polymeric dispersions can be used in combination with the polyurethane dispersions of the present invention. Suitable dispersions useful for blending with polyurethane dispersions of the present invention include: styrene-butadiene dispersions; styrene-butadiene-vinylidene chloride dispersions; styrene-alkyl acrylate dispersions; or acrylic dispersions; like compounds and mixtures thereof.

15

The present invention optionally includes a chain extender or a crosslinker. A chain extender is used herein to build the molecular weight of the polyurethane prepolymer by reaction of the chain extender with the isocyanate functionality in the polyurethane prepolymer, that is, chain extend the polyurethane prepolymer. A suitable chain extender or crosslinker is typically a low equivalent weight active hydrogen containing compound having about 2 or more active hydrogen groups per molecule. Chain extenders typically have 2 or more active hydrogen groups while crosslinkers have 3 or more active hydrogen groups. The active hydrogen groups can be hydroxyl, mercaptyl, or amino groups. An amine chain extender can be blocked, encapsulated, or otherwise rendered less reactive. Other materials, particularly water, can function to extend chain length and, therefore, can be chain extenders for purposes of the present invention.

20

25

30

Polyamines are preferred chain extenders. It is particularly preferred that the chain extender be selected from the group consisting of amine terminated polyethers

such as, for example, Jeffamine D-400 from Huntsman Chemical Company, amino ethyl piperazine, 2-methyl piperazine, 1,5-diamino-3-methyl-pentane, isophorone diamine, ethylene diamine, diethylene triamine, aminoethyl ethanolamine, triethylene tetraamine, triethylene pentaamine, ethanol amine, lysine in any of its stereoisomeric  
5 forms and salts thereof, hexane diamine, hydrazine and piperazine. In the practice of the present invention, the chain extender can be used as an aqueous solution.

While optional, in preparing a polyurethane polymer of the present invention use of a chain extender can be advantageous. Generally, a chain extender is employed  
10 in an amount sufficient to react with from zero (0) to 100 percent of the isocyanate functionality present in the prepolymer, based on one equivalent of isocyanate reacting with one equivalent of chain extender. It can be desirable to allow water to act as a chain extender and react with some or all of the isocyanate functionality present. A catalyst can optionally be used to promote the reaction between a chain extender and an  
15 isocyanate.

Catalysts are optional in the practice of the present invention. Catalysts suitable for use in the present invention include tertiary amines, and organometallic compounds, like compounds and mixtures thereof. For example, suitable catalysts include di-n-  
20 butyl tin bis(mercaptoacetic acid isooctyl ester), dimethyltin dilaurate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin sulfide, stannous octoate, lead octoate, ferric acetylacetonate, bismuth carboxylates, triethylenediamine, N-methyl morpholine, like compounds and mixtures thereof. An amount of catalyst is advantageously employed such that a relatively rapid cure to a tack-free state can be obtained. If an organometallic catalyst is  
25 employed, such a cure can be obtained using from 0.01 to 0.5 parts per 100 parts of the polyurethane-forming composition, by weight. If a tertiary amine catalyst is employed, the catalyst preferably provides a suitable cure using from 0.01 to 3 parts of tertiary amine catalyst per 100 parts of the polyurethane-forming composition, by weight. Both an amine type catalyst and an organometallic catalyst can be employed in combination.

30

The present invention optionally includes a filler material. The filler material can include conventional fillers such as milled glass, calcium carbonate, aluminum trihydrate, talc, bentonite, antimony trioxide, kaolin, fly ash, or other known fillers. In the practice of the present invention, a suitable filler loading in a polyurethane dispersion can be from 100 to 1000 parts of filler per 100 parts of polyurethane. Preferably, filler can be loaded in an amount of at least about 200 pph, more preferably at least about 300 pph, most preferably at least about 400 pph.

The present invention optionally includes a filler wetting agent. A filler wetting agent generally can help make the filler and the polyurethane-forming composition compatible with one another. Useful wetting agents include phosphate salts such as sodium hexametaphosphate. A filler wetting agent can be included in a polyurethane-forming composition of the present invention at a concentration of at least about 0.5 parts per 100 parts of filler, by weight.

The present invention optionally includes thickeners. Thickeners can be useful in the present invention to increase the viscosity of low viscosity polyurethane dispersions. Thickeners suitable for use in the practice of the present invention can be any thickener known in the art of preparing polyurethane dispersions. For example, suitable thickeners include ALCOGUM VEP-II\* (\*ALCOGUM™ VEP-II is a trade designation of Alco Chemical Corporation) and PARAGUM 231\* (\*PARAGUM 231 is a trade designation of Para-Chem Southern, Inc.). Thickeners can be used in any amount necessary to obtain a dispersion of desired viscosity.

The present invention can include other optional components. For example, a polyurethane-forming composition of the present invention can include surfactants, blowing agents, frothing agents, fire retardant, pigments, antistatic agents, reinforcing fibers, antioxidants, preservatives, acid scavengers. Examples of suitable blowing agents include: gases and/or mixtures of gases such as, for example, air, carbon dioxide, nitrogen, argon, helium; liquids such as, for example, water, volatile halogenated



alkanes such as the various chlorfluoromethanes and chlorfluoroethanes; azo-blowing agents such as azobis(formamide).

Frothing agents are typically introduced by mechanical introduction of a gas  
5 into a liquid to form a froth (mechanical frothing). Mechanical frothing of a  
polyurethane polymer is a procedure known and practice by those skilled in the art of  
preparing polyurethane polymers. In preparing a frothed polyurethane foam, it is  
preferred to mix all components and then blend the gas into the mixture, using  
equipment such as an Oakes or Firestone foamer. In the preparation of a froth for a  
10 carpet backing, it is not necessary to obtain a froth that is stable. In a carpet backing  
production process, a frothed foam typically is spread on the back of a carpet using a  
spreading tool, which destroys the froth in the process.

Surfactants are optional, but can be desirable in the practice of the present  
15 invention. Surfactants useful herein can be cationic surfactants, anionic surfactants, or  
a non-ionic surfactants. Examples of anionic surfactants include sulfonates,  
carboxylates, and phosphates. Examples of cationic surfactants include quaternary  
amines. Examples of non-ionic surfactants include block copolymers containing  
ethylene oxide and silicone surfactants. Surfactants useful in the practice of the present  
20 invention can be either external surfactants or internal surfactants. External surfactants  
are surfactants which do not chemically react with the polymer to form a covalent bond  
during the preparation of the dispersion. Internal surfactants are surfactants which do  
become chemically reacted into the polymer during dispersion preparation. A  
surfactant can be included in a formulation of the present invention in an amount  
25 ranging from 0.01 to 20 parts per 100 parts by weight of polyurethane component.  
Preferably, the formulations of the present invention include polyurethane prepolymers  
which are not internal surfactants.

Generally, any method known to one skilled in the art of preparing polyurethane  
30 dispersions can be used in the practice of the present invention to prepare a moisture  
resistant polymer of the present invention. A moisture resistant polymer of the present

invention can be prepared from polyurethane dispersions that are storage-stable or polyurethane dispersions that are not storage-stable. A storage-stable polyurethane dispersion as described herein is any polyurethane dispersion having a mean particle size of less than about 5 microns. A polyurethane dispersion that is not storage-stable can have a mean particle size of greater than 5 microns. For example, a suitable dispersion can be prepared by mixing a polyurethane prepolymer with water and dispersing the prepolymer in the water using a commercial blender. Alternatively, a suitable dispersion can be prepared by feeding a prepolymer into a static mixing device along with water, and dispersing the water and prepolymer in the static mixer.

Continuous methods for preparing aqueous dispersions of polyurethane are known and can be used in the practice of the present invention. For example, U.S. Pat. Nos.: 4,857,565; 4,742,095; 4,879,322; 3,437,624; 5,037,864; 5,221,710; 4,237,264; and 4,092,286 all describe continuous processes useful for obtaining polyurethane dispersions. In addition, a polyurethane dispersion having a high internal phase ratio can be prepared by a continuous process as described in U.S. Pat. No. 5,539,021, incorporated herein by reference. In addition, it can be advantageous to combine a continuous process for preparing a prepolymer with a continuous feed dispersion process in order to maximize process efficiency as discussed in pending US Appl. Ser. No. 09/039978.

The polymers of the present invention can be applied to any substrate, but preferably the substrate is a textile. More preferably, the substrate is a carpet and the polymer is in the form of a moisture resistant backing. A carpet backing of the present invention can be prepared from a polyurethane dispersion of the present invention, described hereinabove, using either conventional or non-conventional methods in the art of preparing polyurethane-backed carpets. In preparing polyurethane-backed carpets of the present invention, a polyurethane-forming composition can be applied as a layer of preferably uniform thickness onto one surface of a carpet substrate. Polyurethane dispersions of the present invention can be applied as a precoat, laminate coat or as a foam coat. Polyurethane precoat, laminate coats, and foam coats can be prepared by methods known in the art. Precoat, laminate coats and foam coats prepared from dispersions are described in P. L. Fitzgerald, "Integral Latex Foam Carpet Cushioning",

J. Coat. Fab. 1977, Vol. 7 (pp.107 - 120), and in R. P. Brentin, "Latex Coating Systems for Carpet Backing", J. Coat. Fab. 1982, Vol. 12 (pp. 82 - 91), for example.

A polyurethane-forming composition can be applied to one surface of a carpet  
5 substrate before it cures to a tack-free state. Alternatively, a polyurethane dispersion  
containing completely reacted isocyanate functionality can be applied to a suitable  
substrate, thereby removing the need to cure the polymer. Typically the polyurethane-  
forming composition is applied to the surface that is attached to a primary backing but  
can be applied to a secondary backing such as mesh or fleece. The composition can be  
10 applied using equipment such as a doctor knife, air knife, or extruder to apply and  
gauge the layer. Alternatively, the composition may be formed into a layer on a moving  
belt or other suitable apparatus and dehydrated and/or partially cured, then married to  
the carpet substrate using equipment such as a double belt (also known as double band)  
laminator or a moving belt with an applied foam cushion. The amount of polyurethane-  
15 forming composition used can vary widely, from 5 to 500 ounces per square yard,  
depending on the characteristics of the textile. After the layer is applied and gauged,  
water is removed from the dispersion and the layer can be cured using heat from any  
suitable heat source such as an infrared oven, a convection oven, or heating plates.

20 In the practice of the present invention, any of the steps used in preparing a  
polyurethane carpet backing can be carried out in a continuous manner. For example,  
in a first step the prepolymer can be prepared from a suitable active hydrogen  
containing compound in a continuous manner; the prepolymer can be fed, as it is  
obtained in the first step, into a mixing device with water to obtain an aqueous  
25 dispersion; the aqueous dispersion can be applied to a carpet substrate in a continuous  
manner to obtain a polyurethane backed carpet.

The following example is provided to illustrate the present invention. The  
example is not intended to limit the scope of the present invention and should not be so  
30 interpreted.

Example 1

A prepolymer, hereinafter Prepolymer A, is prepared as follows:

195.7 parts (0.1957 eq.) of VORANOL 5287\*, a 12.5 percent ethylene oxide capped polypropylene oxide diol with an equivalent weight of 1000 g/eq; 93.02 parts (0.7442 eq.) of ISONATE 25OP\*, a mixture of 25 percent 2,4'-MDI and 75 percent 4,4'-MDI; 5.28 parts (0.02966 eq.) of EMEREST 2421\* glycerol monooleate and 6.0 parts (6.316 meq) of polyethylene glycol monol (MPEG) having a molecular weight of 950 are mixed with heating to 70°C in a glass vessel for about 15 hours. The resultant prepolymer has a percent NCO of 6.88, an isocyanate equivalent weight of 610, and a viscosity of 6040 cps @ 25 C. (EMEREST 242 is a trade designation of the Henkel Corp; VORANOL 5287 and ISONATE 25OP is a trade designation of The Dow Chemical Company).

A polyurethane dispersion is prepared as follows:

75.58 parts of Prepolymer A; 9.9 part of a DESULF DBS-25T\*, a 25 percent aqueous solution of a triethanolamine salt of dodecyl benzene sulfonic acid; and 20.08 parts of water are mixed at room temperature and then stirred at 3000 rpm in a glass flask. 44.4 parts of a 10 percent aqueous piperazine solution is added to the mixture, and stirring is continued for 1 minute at 3000 rpm. The resulting mixture is then stirred overnight with a stir bar and is filtered through a paint filter to yield a low viscosity, 55 percent solids polyurethane dispersion with a mean particle size of 0.24 microns. (\*DESULF DBS-25T is a trade designation of DeForest Chemical Co.)

A carpet backed with the polyurethane dispersion is prepared as follows:

The dispersion is compounded by admixing 178.6 parts of the dispersion (100 parts solids) and 200 parts calcium carbonate filler. Then, 3.0 parts of PARAGUM 241\* thickener is admixed. The compound is applied to the back of a nylon level loop style carpet with a greige weight of 23 oz/yd<sup>2</sup> (0.8 kg/m<sup>2</sup>) at a coating weight of 38.5 oz/yd<sup>2</sup> (1.3 kg/m<sup>2</sup>). A polypropylene scrim, 3.3 oz/yd<sup>2</sup> (0.11 kg/m<sup>2</sup>), is applied as a secondary backing. The carpet is dried at 132°C for 12 minutes, then allowed to equilibrate

overnight before testing. (\*PARAGUM 241 is a trade designation of Para-Chem Southern, Inc.)

The carpet is tested as follows:

The carpet of Example 1 has a tuftlock of 17.4 pounds (7.9 kg) , and a rewet tuftlock of 11.2 pounds (5.1 kg). Tuftbind values are obtained according to ASTM D1335. The carpet of Example 1 has a dry delamination of 10.1 pounds/in. (1.8 kg/cm) and a re-wet delamination of 5.0 pounds/in 0.89 kg/cm). The delamination is the strength required to remove the secondary polypropylene scrim from the fabricated carpet. It is determined by cutting a 3 inch by 9 inch (7.6 cm x 22.9 cm) strip of carpet, and peeling the secondary scrim from the main portion of the carpet while measuring the force required. The rewet delamination is determined in the same manner, except that the carpet specimen is soaked for one minute in water, and blotted dry prior to testing. The carpet has a hand punch of 17.7 pounds (8.0 kg). The hand punch is measured as the force required to push a 9 inch by 9 inch (22.9cm x 22.9 cm) piece of carpet 0.5 inches (1.27 cm) into a 5.5 inch (14 cm) inner diameter cylinder at a rate of 12.0 inches (30.5 cm) per minute, using a 2.25 inch (5.7 cm) outer diameter solid cylinder attached to a load cell. The carpet passes a water resistance test known as the British spill test in which 100 ml of a solution of methylene blue dye in water is poured from a height of 1 meter onto a 12x12 inch (30.5 cm x 30.5 cm) piece of carpet and allowed to stand for 24 hours. The sample is inscribed with a razor knife to reveal the interior. A pass rating is given if no blue dye is found to have penetrated into or through the backing.

### Example 2

A prepolymer and dispersion are prepared as in Example 1. The procedure of Example 1 is used to compound the dispersion, except that 100 parts of calcium carbonate, 100 parts of Gamma Sperse CS-11\*, and 0.6 parts of PARAGUM 241 are used to compound the dispersion. The compound is applied to the back of a carpet at a coat weight of 37.1 oz/yd<sup>2</sup> (1.26 kg/m<sup>2</sup>) and the resulting carpet gave the following test results:

Hand (lb.) 13.8 (6.3 kg)

Tuftlock (lb.) 19.8 (9.0 kg)

Rewet Tuftlock (lb.) 13.3 (6.0 kg)

British Spill Test pass

- 5 (\* Gamma Sperse CS-11 is a calcium carbonate which has been treated with ammonium stearate to provide improved hydrophobic properties and is a trade designation of Georgia Marble Co.)

### Comparative Example 3

- 10 Prepolymer B is prepared as follows:

190.85 parts (0.1908 eq.) of VORANOL 5287; 99.25 parts (0.794 eq.) of ISONATE 25OP\*, a mixture of 25 percent 2,4'-MDI and 75 percent 4,4'-MDI; 3.9 parts (0.07358 eq.) of diethylene glycol; and 6.0 parts (6.316 meq) of polyethylene glycol monol (MPEG) having a molecular weight of 950 are mixed with heating to 70°C in a glass  
15 vessel for about 15 hours. The prepolymer has a percent NCO of about 7.3, an isocyanate equivalent weight of about 575, and a viscosity of about 7000 cps @ 25 C. (\*ISONATE 25OP is a trade designation of The Dow Chemical Company).

A polyurethane dispersion is prepared as follows:

- 20 75.5 parts of Prepolymer B; 9.9 parts of a 25 percent aqueous solution of the triethanolamine salt of dodecyl benzene sulfonic acid; and 19.3 parts of water are mixed at room temperature and then stirred at 3000 rpm in a glass flask. 45.3 parts of a 10 percent aqueous piperazine solution is added to the mixture, and stirring is continued for 1 minute at 3000 rpm. The resulting mixture is stirred overnight with a stir bar and  
25 filtered through a paint filter to yield a low viscosity, 55 percent solids polyurethane dispersion with a mean particle size of 0.3 microns.

A Carpet backed with the polyurethane dispersion is prepared as follows:

The dispersion is compounded by admixing 178.6 parts dispersion (100 parts solids) with 200 parts calcium carbonate filler. 4.1 parts of PARAGUM 241 is then admixed. The compound is applied to the back of a nylon level loop style carpet with a greige weight of 23 oz/yd<sup>2</sup> (0.8 kg/m<sup>2</sup>) at a coating weight of 38.5 oz/yd<sup>2</sup> (1.3 kg/m<sup>2</sup>). A  
5 polypropylene scrim, 3.3 oz/yd<sup>2</sup> (0.11 kg/m<sup>2</sup>), is applied as a secondary backing. The carpet is dried at 132°C for 12 minutes, then allowed to equilibrate overnight before testing.

The carpet is tested as follows:

- 10 The carpet of Comparative Example 3 is tested substantially identically to the carpet of Example 1. It has a tuftlock of 18.5 pounds (8.4 kg), and a rewet tuftlock of 8.9 pounds (4.0 kg). The carpet of Comparative Example 3 has a dry delamination of 10.1 pounds/in. (1.8 kg/cm) and a rewet delamination of 5.0 pounds/in. (0.89 kg/cm). The carpet of Comparative Example 3 has a hand punch of 14.7 pounds (6.7 kg). The  
15 carpet failed the British spill test.

#### Comparative Example 4

A prepolymer and dispersion are prepared as in Comparative Example 3. The procedure of Comparative Example 3 is used to compound the dispersion, except that  
20 100 parts of calcium carbonate, 100 parts of GAMMA SPERSE CS-11, and 0.98 parts of PARAGUM 241 are used to compound the dispersion. The compound is applied to the back of a carpet at a coat weight of 38.5 (1.3 kg/m<sup>2</sup>)oz/yd<sup>2</sup>, and the resulting carpet gave the following test results:

	Hand (lb.)	11.8 (5.4 kg)
25	Tuftlock (lb.)	18.9 (8.6 kg)
	Rewet Tuftlock (lb.)	12.4 (5.6 kg)
	British Spill Test	fail

## CLAIMS

What is claimed is:

- 5 1. An aqueous polyurethane dispersion comprising an isocyanate terminated prepolymer prepared from a formulation including a polyisocyanate and a polyol mixture, wherein the polyol mixture includes at least one aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms and wherein the aliphatic mono, di or polyhydroxy  
10 compound which has an aliphatic side chain substituent is present at a concentration of from 0.5 to 10 weight percent of the polymer.
2. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 wherein the polyisocyanate is MDI.
- 15 3. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 wherein the aliphatic mono, di or polyhydroxy compound which has an aliphatic side chain substituent which contains from 5 to 30 carbon atoms is a glycerol monoester.
- 20 4. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 wherein the dispersion is prepared with an external surfactant.
5. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 wherein the polyol mixture includes a polyether polyol.
- 25 6. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 wherein the dispersion is prepared in the substantial absence of an organic solvent.
7. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 wherein the dispersion is  
30 compounded with a filler.



8. The aqueous polyurethane dispersion of Claim 11 wherein the filler is calcium carbonate.
9. Use of the aqueous polyurethane dispersion of Claim 1 to prepare a moisture  
5 resistant textile.
10. The use of Claim 9 wherein the textile is a carpet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 99/28804

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08G18/66 C08G18/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 096 127 A (SCHURMANN HORST ET AL) 20 June 1978 (1978-06-20) column 2, line 64 - column 3, line 68; claims 1,5,6	1-3
X	US 5 417 723 A (TRAEUBEL HARRO ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) claim 1; examples	1,3
A	US 5 712 342 A (KIM YANG BAE ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) claims 1,13,15	1,3,7,9
A	WO 98 12273 A (PPG INDUSTRIES INC) 26 March 1998 (1998-03-26) page 7, line 10 - line 19; claims 1,4,5	1-4,9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2000

Date of mailing of the international search report

12/05/2000

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(information on patent family members)

International Application No

PCT/US 99/28804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4096127 A	20-06-1978	DE 2457972 A	16-06-1976
		AR 208936 A	15-03-1977
		AT 356510 B	12-05-1980
		AT 611077 A	15-09-1979
		AT 343915 B	26-06-1978
		AT 911175 A	15-10-1977
		AU 8681075 A	26-05-1977
		BE 836210 A	01-04-1976
		BR 7508038 A	24-08-1976
		CA 1068440 A	18-12-1979
		CH 622535 A	15-04-1981
		CS 198254 B	30-05-1980
		DD 128378 A	16-11-1977
		ES 442993 A	01-07-1977
		FI 753272 A, B,	08-06-1976
		FR 2293449 A	02-07-1976
		GB 1516340 A	05-07-1978
		HU 173146 B	28-03-1979
		IE 42099 B	04-06-1980
		IL 48499 A	29-09-1978
		IT 1052461 B	20-06-1981
		JP 1048824 C	28-05-1981
		JP 51088598 A	03-08-1976
		JP 55041607 B	25-10-1980
		NL 7514248 A, B,	09-06-1976
		NO 754055 A, B,	09-06-1976
		SE 425397 B	27-09-1982
		SE 7513727 A	08-06-1976
		YU 308275 A	27-04-1983
		ZA 7507197 A	27-10-1976
US 5417723 A	23-05-1995	DE 4421292 A	21-12-1995
US 5712342 A	27-01-1998	KR 167002 B	20-03-1999
WO 9812273 A	26-03-1998	AU 4583197 A	14-04-1998